

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/081376 A1

(51) 国際特許分類: C01G 45/00, B01J 20/06, C02F 1/28

(72) 発明者; および

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09216

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古屋仲秀樹 (KOY-  
ANAKA, Hideki) [JP/JP]; 〒870-1124 大分県大分市旦  
野原900-103 Oita (JP). 笠井利浩 (KASAI, Toshihiro)  
[JP/JP]; 〒870-0244 大分県大分市須賀2-12-5 エスポ  
ールA203 Oita (JP).

(22) 国際出願日: 2001 年 10 月 19 日 (19.10.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 弁理士 西澤利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒  
150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階  
Tokyo (JP).

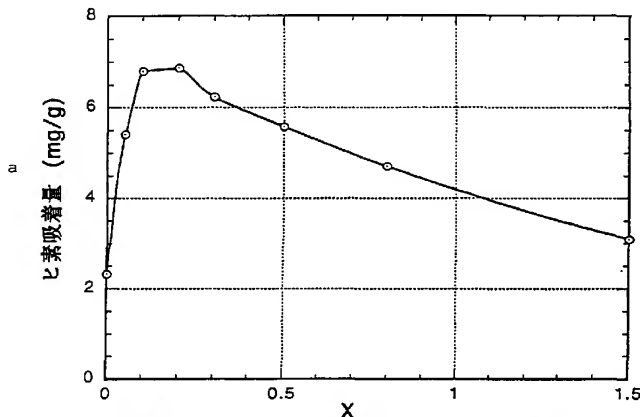
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-103988 2001 年 4 月 2 日 (02.04.2001) JP  
特願2001-277169 2001 年 9 月 12 日 (12.09.2001) JP

(81) 指定国 (国内): CA, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術  
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本  
町4丁目1番8号 Saitama (JP).2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: MANGANESE/OXYGEN COMPOUND WITH ARSENIC ADSORPTION, ARSENIC ADSORBENT, AND  
METHOD OF ADSORPTIVELY REMOVING ARSENIC FROM AQUEOUS SOLUTION

(54) 発明の名称: ヒ素吸着性のマンガ酸素化合物とヒ素吸着剤並びに水溶液中ヒ素の吸着除去方法

b 炭酸マンガンに対する炭酸酸化ビスマスの混合重量比  
 $\text{MnCO}_3 : \text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2 = 1 : X$ c 吸着剤焼成温度400℃、ヒ素水溶液pH4.5  
ヒ素水溶液量1L、ヒ素濃度10mg/La...ARSENIC ADSORPTION (mg/g)  
b...PROPORTION OF BISMUTH CARBONATE OXIDE TO MANGANESE  
CARBONATE  
c...ADSORBENT BURNING TEMPERATURE, 400°C; pH OF AQUEOUS ARSENIC  
SOLUTION, 4.5; AMOUNT OF AQUEOUS ARSENIC SOLUTION, 1 L;  
AND CONCENTRATION OF ARSENIC, 10 mg/L(57) Abstract: A novel technique by  
which not only pentavalent arsenic but  
trivalent arsenic, which has been difficult  
to remove, can be efficiently removed. The  
manganese/oxygen compound which adsorbs  
arsenic is characterized by being a product  
of burning or heating which comprises an  
oxygen compound of bismuth and an oxygen  
compound of manganese and by containing  
manganese as a major component. It is used  
to treat an aqueous arsenic solution to thereby  
adsorptively remove the arsenic.



---

(57) 要約:

五価のヒ素をはじめ、従来困難とされてきた三価のヒ素をも効率的に除去することが可能な、新しい技術手段を提供する。

ビスマスの酸素化合物とマンガンの酸素化合物とを含有する焼成物もしくは加熱処理であって、マンガンの主成分とすることを特徴とするヒ素吸着性のマンガン酸素化合物を用いて、ヒ素含有水溶液を処理し、ヒ素を吸着除去する。

## 明 細 書

### ヒ素吸着性のマンガン酸素化合物とヒ素吸着剤 並びに水溶液中ヒ素の吸着除去方法

#### 技術分野

この出願の発明は、ヒ素吸着性のマンガン酸素化合物とヒ素吸着剤並びに水溶液中のヒ素の吸着除去方法に関するものである。

#### 背景技術

河川や湖沼水域のヒ素による汚染問題の例は国内外で多くみられ、特に海外ではバングラディッシュの例が大きく報道されている。この地の土壌はヒ素を豊富に含んでおり、ヒ素で汚染された井戸水を飲料水として利用している現地住人にはヒ素による皮膚障害や疾患が多くみられる。バングラディッシュの中でも最も被害が深刻といわれる Nawabganj district では、飲料水中のヒ素濃度が  $0.01 \sim 1 \text{ mg/l}$  (WHOの水質基準  $0.01 \text{ mg/l}$ ) にも達すると報告されているが実質的な対策は行われていないのが現状である。一方、国内におけるヒ素汚染問題は主に廃鉱山からの廃水によるものである。島根県の笹ヶ谷鉱山では、閉山後の坑道からの廃水により鉱山の周辺の河川水中のヒ素濃度は環境基準値を越える  $0.08 \sim 1.3 \text{ mg/l}$  であったと報告されている。また、北海道の旧幌別硫黄鉱山周辺では弁景川へのヒ素を多量に含む強酸性水の流出により、1975年までは河川水中のヒ素濃度が大きく環境基準値を越えていた。これに対して、壮瞥町による坑口の封鎖や坑内水の中和処理施設の設置などの鉱害対策により、1981年以降は当初のヒ素濃度  $0.2 \text{ mg/l}$  に対して10分の1の約  $0.02 \text{ mg/l}$  にまで低下したと報告されている。しかしながら、この処理施設で中和とヒ素の共沈除去のために用いられるライムケーキ、消石灰および炭酸カルシウムの使用総量は年間4～5万トンに達し、これによって発生する多量の沈殿物の処理場の確保と年間約3億円の経費を必要とすることが大きな問題となっている。ヒ素による水質汚染問題は、上記の他にも地熱発電所からの廃水や産業廃棄物によるものなど数多く存在

する。しかしながら、現在、主として行われている共沈法には処理後の廃棄物処理や経費の問題などがあり、これに代わるヒ素の処理法としてヒ素吸着剤による処理方法が期待されている。特に、三価のヒ素を酸化剤の添加によって比較的吸着しやすい五価のヒ素に酸化する過程を省いて直接三価のヒ素を吸着できる新規な吸着物質を実現することは、経済的なヒ素除去技術を確立するうえで価値があるものと考えられる。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、五価のヒ素はもちろんのこと、従来困難とされてきた三価のヒ素をも効率的に除去することが可能な、新しい技術手段を提供することを課題としている。

#### 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、ビスマスの酸素化合物とマンガンの酸素化合物とを含有する焼成物もしくは加熱処理物であって、マンガンの主成分とすることを特徴とするヒ素吸着性のマンガン酸素化合物を提供する。

また、第2には、ビスマスの化合物が添加されたマンガン化合物が大気中もしくは含酸素雰囲気中において焼成もしくは加熱処理されたものであることを特徴とする前記のヒ素吸着性のマンガン酸素化合物を提供し、第3には、焼成物もしくは加熱処理物が酸処理されたものであることを特徴とするヒ素吸着性のマンガン酸素化合物を提供する。

そして、この出願の発明は、第4には、より具体的に、炭酸酸化ビスマス粉末と炭酸マンガン粉末との混合物が150℃～400℃の温度において焼成もしくは加熱処理されたものであることを特徴とする前記のヒ素吸着性のマンガン酸素化合物を提供し、第5には、炭酸酸化ビスマスと炭酸マンガンとの混合物が0.05：1から1：1の重量割合であることを特徴とするヒ素吸着性のマンガン酸素化合物を提供する。

第6には、この出願の発明は、以上いずれかのマンガン酸素化合物もしくはこれを含有するものからなることを特徴とするヒ素吸着剤を提供し、第7には、マンガン酸素化合物が担体物質に担持もしくは担体物質に充填されていることを特徴とするヒ素吸着剤を提供する。

さらに、この出願の発明は、第8には、前記のヒ素吸着剤を、ヒ素を

含有する水溶液と接触させて、水溶液中のヒ素を吸着除去することを特徴とする水溶液中のヒ素の吸着除去方法を提供し、第9には、ヒ素を吸着した吸着剤を酸処理して、ヒ素を酸溶液中に脱着させ、ヒ素を脱離した吸着剤を再利用可能とすることを特徴とするヒ素吸着剤の再生方法をも提供する。

以上のとおりのこの出願の発明によるマンガンの主成分とする酸素化合物は、従来手法(吸着剤法以外)のもつ経済性の低さの問題を解決し、さらに従来の吸着剤法では効率的な除去が技術的に困難であった三価のヒ素をも極めて短時間に効率良く吸着除去できるといった特徴を有している。たとえばこの発明による吸着剤の場合には、吸着剤1グラムあたりの三価のヒ素吸着量は50mgにも達する。また、ヒ素を吸着した吸着剤を希硫酸などの酸溶液と接触させることによって簡易に吸着ヒ素を酸溶液中に回収でき、吸着剤は再利用が可能になるという特徴も有している。

そして、この出願の発明は、三価のヒ素である亜ヒ酸のみならず、五価のヒ素であるヒ酸に対しても有効であることも重要な特徴である。一般に工業廃水中のヒ素は五価のヒ酸の形態で溶存するケースが多いことから、三価の亜ヒ酸だけでなく、五価のヒ酸に対しても有効であることは、この出願の発明がヒ素含有廃水の処理において広い適用性を有していることを意味している。

さらに、以上のような、この発明の吸着剤は優れた性能を示すと共に、吸着剤による浄水方法の長所でもある、処理対象となる水溶液の電解質濃度を上げずにすむという長所を併せもつ。すなわち、吸着剤の主成分であるマンガンとビスマスが処理対象のヒ素水溶液中に、ほとんど溶出ししないという特徴を有している。

また、これまで粉末状吸着剤の保持方法としては、PVC等を用いて造粒したのちカラム等に充填してやる手法が一般的とされている。しかしながら、この従来の方法ではPVCとの接着面が生ずるために、吸着剤粒子と処理対象の液体との接触面積が小さくなり、結果としてカラムがもつ処理能力の低下をまねいていた。そこで、この発明では、たとえば、無灰パルプまたはガラスウールなどの繊維質等の担体物質を用いて、粉末状吸着剤を保持する手法を新たに開発し、上述した従来手法の短所を

改善している。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、炭酸マンガンを炭酸酸化ビスマスの混合重量比に対するヒ素吸着量の関係を例示した図である。

図 2 は、焼成温度とヒ素吸着量との関係を例示した図である。

図 3 は、図 2 において補正後の関係を例示した図である。

図 4 は、初期 pH とヒ素吸着量との関係を例示した図である。

図 5 は、脱着率と吸着時間との関係を例示した図である。

図 6 は、水溶液ヒ素濃度とヒ素吸着量との関係を例示した図である。

図 7 は、攪拌時間とヒ素濃度との関係を例示した図である。

図 8 は、吸着カラムによる排水処理を例示した概要図である。

図 9 は、吸着カラム法によるヒ素排水処理の結果を例示した図である。

図 10 は、吸着マットによる簡易な浄水法を例示した概要図である。

図 11 は、吸着パックによる携帯用浄水法を例示した概要図である。

図 12 は、吸着パック法による排水処理の結果を例示した図である。

図 13 は、五価のヒ素含有廃水についての処理結果を例示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は前記のとおりの特徴をもつものであるが以下にその実施の形態について説明する。

まず、この出願の発明が提供するマンガンの酸素化合物は、その機能としてヒ素吸着性を有している。そして、このものは、ビスマス (Bi) の酸素化合物とマンガンの酸素化合物とを含有するものであって、しかもマンガンを主成分としている。

この場合の焼成もしくは加熱処理物については、加熱処理されたものであって、原料物質の混合による化学反応の後の加熱あるいは乾燥処理や、化学反応をともし加熱処理されたものの少なくともいずれかを意味している。焼成、つまり加熱処理は、通常は、100℃以上さらには150℃～500℃程度の温度範囲において行われ、加熱処理によって、ビスマスの酸素化合物とマンガンの酸素化合物とが含有されたものとし

ている。なお、「酸素化合物」との規定については、酸化物または複合酸化物等としての酸化物、あるいはこれを主とした、炭酸基等の酸素含有基を有するものを意味している。

焼成もしくは加熱処理においては、大気中あるいは酸素雰囲気中において、酸素化合物を生成する原料物質として各種のビスマス化合物やマンガ化合物を用いることもできる。たとえば、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物等であって、固体状の粉末等として存在するものが好適に用いられる。ゾルーゲル法によって沈殿生成されたものであってもよい。

より代表的には、炭酸酸化ビスマスの粉末と炭酸マンガンの粉末を混合し、これを混合粉末として、あるいは成形体として150～400℃、好ましくは170℃～250℃の温度範囲で焼成したものが例示される。この代表例の炭酸酸化ビスマスと炭酸マンガンをはじめとする原料物質の混合割合は、ヒ素吸着性能の点においては、モル比で、ビスマス：マンガが0.01：1～1：1の範囲とすることが好ましい。

ヒ素吸着剤としては、焼成物を酸処理によって活性化することも有効である。この酸処理は、希硝酸、希硫酸、希塩酸等を用いて行うことができる。

この出願の発明のヒ素吸着剤は、無灰パルプやガラスウール等の担体物質を保持材として、これに担持、あるいは充填して、水溶液中のヒ素の吸着除去に使用することもできる。

従来技術では水中の三価のヒ素を酸化剤の投与によって、処理しやすい五価のヒ素に酸化した後、処理していた。この方法では水中の電解質濃度が増加することによる水質の悪化が問題となり、さらには経済性も低いため、水中の三価のヒ素を直接的に吸着処理できる吸着剤の開発が望まれていた。この出願の発明では、マンガ化合物にビスマス化合物を少量添加して焼成し、得られたビスマスを含みマンガを主成分とする金属酸化物をより好適には酸処理した後、ヒ素廃水に適用することによって、五価のヒ素の場合だけでなく、三価のヒ素に対する高性能で経済的な吸着処理を実現することができる。なお、三価のヒ素の吸着については、この発明の実証実験において、ヒ素水溶液のpHと酸化還元電位の測定から亜ヒ酸( $\text{HAsO}_2$ )の状態にあるヒ素の場合として確認

している。

また、ガラスウール等を吸着剤保持材として用いることにより、カラムの繰り返し使用時の耐薬品性が優れた粉末状吸着剤の保持層が得られる。また、無灰パルプを吸着剤保持材として用いることにより、カラムを繰り返し使用後、廃棄する際に焼却炉等で焼却処分することが可能となる。この時、粉末吸着剤を抱き込んだ保持層の体積の大半を占める無灰パルプはほぼ完全に燃焼し、焼却後は吸着剤の成分のみが残渣として残ることになる。

以上のとおり、この出願の発明によれば、五価のヒ素の場合はもちろんのこと、従来技術では水中からの除去が困難とされてきた三価のヒ素を効率的に吸着できる新規な吸着剤が提供される。この吸着剤は、吸着剤 1 g 当たりの最大ヒ素吸着量が 50 mg 以上に達する高い性能を示す。

この発明による吸着剤をヒ素水溶液に適用するに当たっては、たとえば以下の手順によると最も効果が大きい。このことは後述の実施例より明らかである。

(a) 炭酸マンガン粉末  $\text{MnCO}_3$  (特級試薬) と炭酸酸化ビスマス粉末  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$  (特級試薬) とを重量比 1 : 0.1 ~ 0.2 の割合で混合し、電気炉を用いて 200℃ で 4 時間 30 分焼成することで、ビスマスを含みマンガンの主成分とする金属酸化物を合成する。

(b) (a) で得られたビスマスを含みマンガンの主成分とする金属酸化物を濃度 0.5 mol / l 程度の希硝酸に懸濁させて残留炭酸成分を気化して除去する。ついで純水で洗浄して付着している希硝酸を除去する。

(c) (b) で得られた試料を乾燥機を用いて 100℃ 程度で 1 時間乾燥処理する。以上の操作によって吸着剤が製造される。

(d) 吸着剤使用時は、濃度 0.5 mol / l 程度の希硝酸に懸濁させて 30 分 ~ 1 時間程度攪拌した後、ろ取し、純水で洗浄した後、ヒ素水溶液に懸濁させる。

(e) ヒ素水溶液中のヒ素濃度が排水基準値である 0.1 mg / l まで低下した後、吸着剤をろ過などの手法によってヒ素水溶液中から回収する。浄化された廃水は公共用水域への放流が可能となる。



(f) 回収したヒ素吸着後の吸着剤に濃度  $0.5 \text{ mol/l}$  程度の希硫酸を少量加え、30分程度攪拌することによって、希硫酸中に吸着ヒ素を脱着して濃縮する。

(g) ヒ素を脱着した後の本吸着剤は再びヒ素に対する吸着能力を回復するため、再びヒ素水溶液と接触させて再使用する。

また、以上の例示では吸着剤を粉体のままでヒ素水溶液に懸濁させているが、工業化の際には必要に応じて造粒したり多孔質体に担持させてカラムに充填し、カラムにヒ素水溶液を通水することによってヒ素を除去する応用も可能である。

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

## 実施例

### 実施例1：吸着剤の合成とヒ素吸着

#### 〔吸着剤の合成〕

炭酸マンガン  $\text{MnCO}_3$  粉末（特級試薬）と炭酸酸化ビスマス  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2$  粉末（特級試薬）との混合比を数段変えて十分に混合した。混合した各混合粉体を20g程度、それぞれ磁製ルツボに移し、電気炉を用いて  $400^\circ\text{C}$  で4.5h焼成した後、室温まで放冷した。焼成の結果、得られたビスマスを含みマンガンの主成分とする金属酸化物を吸着剤として用いヒ素吸着実験を実施し、最も高い吸着量が得られる最適な炭酸マンガン  $\text{MnCO}_3$  粉末と炭酸酸化ビスマス  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2$  粉末との混合重量比を求めた。また、炭酸酸化ビスマス  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2$  粉末を混合しない、炭酸マンガン  $\text{MnCO}_3$  粉末のみを同条件で焼成して得られたマンガン酸化物と吸着性能を比較することによってビスマスを添加する効果を確認した。

次に、温度を  $150^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  と数段階変化させて4.5h加熱もしくは焼成した後、室温まで放冷し、その結果得られたビスマスを含みマンガンの主成分とする金属酸化物を吸着剤として用いてヒ素吸着実験を実施することで最適な焼成温度を調べた。

#### 〔ヒ素吸着実験の方法〕

試薬  $\text{As}_2\text{O}_3$  から調製された三価のヒ素含有の全濃度が  $1000 \text{ mg/l}$

g/l のヒ素標準液（和光純薬工業製）をイオン交換水で希釈して、濃度が 10 mg/l、20 mg/l、および 40 mg/l のヒ素溶液を 1000 ml 作成してそれぞれの実験に供した。またヒ素水溶液の pH 調節には水酸化ナトリウム水溶液を用いた。次に、上述の合成によって得た吸着剤 1.0 g を電子天秤で秤量し、0.5 mol/l の希硝酸（希硫酸、または希塩酸でも可）1000 ml に懸濁させて 1 時間かく拌した。かく拌後、孔径 0.6 mm のガラス繊維ろ紙（GS 25 アドバンテック東洋（株））を用いて吸引ろ過を行い、イオン交換水 1000 ml で通水洗いを実施した（以下、この操作を酸処理と呼ぶ。）。酸処理の結果得られる活性化した吸着剤をヒ素水溶液に懸濁させて 1 時間かく拌した。かく拌中、5 分、10 分、20 分、30 分および 60 分経過時にヒ素水溶液からサンプルを 20 ml ずつろ取した。ろ取には、孔径 0.2  $\mu$ m のディスポーサブルメンブランフィルタ（DISMIC-25 アドバンテック東洋（株））を用いた。ろ取した各サンプル中のヒ素濃度を ICP 発光分析装置（ICPS-1000 III 島津製作所（株））で測定し、ヒ素水溶液中のヒ素濃度の時間推移を調べた。

#### 〔ヒ素吸着量と原料混合比〕

ヒ素吸着剤を合成するに当たり、前記のとおり、炭酸マンガン  $\text{MnCO}_3$  粉末（特級試薬）と炭酸酸化ビスマス  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2$  粉末（特級試薬）との混合比を変えて、最適な混合比を検討した。焼成温度は 400℃ とした。その結果を図 1 に示した。図 1 から最も高い吸着量が得られる最適な混合比は、混合重量比が  $\text{MnCO}_3 : \text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2 = 1 : 0.1 \sim 0.2$  程度であることが判明した。これに対して、ビスマスを添加しない場合である混合比が 1 : 0 のマンガン酸化物では吸着量がビスマスを添加した場合に比べて著しく低く、ビスマスの混合によってヒ素吸着性能が向上することが判明した。

X 線回折パターンにより確認したところ、重量比が上記のとおり 1 : 0.1 ~ 0.2 の焼成物の場合には、酸化ビスマスと炭酸酸化ビスマスのピークと、 $2\theta$  の値が 37 deg 付近でアモルファスマンガン酸化物によるものと考えられるブロードなピークが認められた。

#### 〔ヒ素吸着量と焼成・加熱温度〕

ヒ素吸着剤を合成するに当たり、炭酸マンガンと炭酸酸化ビスマスの

混合粉体を電気炉を用いて焼成もしくは加熱した際の、温度の違いに対するヒ素吸着量の変化を検討した。その結果を図2に示した。図2から、温度が300℃程度の場合に高い吸着量が得られることがわかる。しかしながら、吸着操作終了後にヒ素水溶液中に懸濁している吸着剤をろ取り、重量を計量したところ、初期重量である1gから重量が半分近くに減少していることがわかった。この吸着剤重量の減少は、焼成・加熱後に得られる吸着剤中に原料試薬である炭酸マンガンが残留しており、吸着剤の酸処理の際に炭酸成分が気化して抜けることに起因するものと考えられる。この重量の減少量を考慮して図2を補正すると図3のように200℃の焼成・加熱によって得られた吸着剤が最も高い吸着量を示すことが明らかとなった。

#### 〔ヒ素吸着量とpH〕

ヒ素吸着量が除去対象の水溶液のpHによってどのような影響を受けるかを調べた。その結果、図4のようにヒ素水溶液のpHが弱酸性の場合に良好なヒ素吸着を示すことが明らかとなった。よって、除去対象となるヒ素水溶液のpHを予め弱酸性に調整しておくことと効率的なヒ素除去が行えるものと考えられる。

#### 〔吸着剤からヒ素の脱着方法〕

吸着剤に吸着したヒ素は希硫酸などの酸と接触させると良好な脱着性を示す。脱着に用いる酸溶液の種類と脱着率の関係を図5に示した。図5より、希塩酸あるいは希硫酸を用いた場合に高い脱着が可能なことがわかる。

#### 〔水溶液中のヒ素濃度と吸着量〕

水溶液中のヒ素濃度が吸着量に与える影響を図6に示した。この図6から明らかなように、ヒ素濃度が高まるにしたがって吸着量も増加する。

#### 〔実際のヒ素廃水への適用例〕

合成した吸着剤が、実際の三価のヒ素を含有するヒ素廃水に対して有効かどうかを確認した。処理対象としたのは、現在稼働中の地熱発電所において生じている廃水である。この排水中にはヒ素が3.5mg/lの濃度で存在している。この廃水の成分とpHを表1に示した。表1から分かるように、この廃水はヒ素以外にも多成分を含む。実際では、この廃水1lに対して、上記の混合重量比が1:0.2で200℃で焼成

した1 gの吸着剤を濃度0.5 mg/lの希硝酸で酸処理後、廃水に懸濁させて1時間攪拌した。得られた結果を図7に示した。図7から、廃水中のヒ素濃度は初期値の3.5 mg/lからわずか5分以内で排水基準値の0.1 mg/l以下に減少しており、本吸着剤が実際のヒ素廃水に対しても極めて有効であることが証明された。

表 1

実廃水の成分とpH

Chemical Element	Concentration (mg/l)
Na	1790
K	257
Ca	28.0
Mg	0.70
Cl	2980
SO <sub>4</sub>	144
HCO <sub>3</sub>	23.9
Fe	4.5
HBO <sub>3</sub>	159
As	3.50
T-SiO <sub>2</sub>	667
Li	10.8
pH	7.0

実施例 2 :

〔無灰パルプまたはガラスウールを用いた粉末状吸着剤の保持と吸着〕  
工業化の際には必要に応じて造粒したり多孔質体に担持させてカラムに充填し、カラムにヒ素水溶液を通水する事によってヒ素を除去することができる。

(1) 粉末状吸着剤の保持方法

純水に太さ1 μm程度の無灰パルプまたはガラスウールを適量を加え、十分に攪拌する。使用する無灰パルプまたはガラスウールの太さは、保持する吸着剤粒子の大きさに依存する。たとえば直径が1～数十μm程度の吸着剤粒子を保持対象とする。次に、吸着剤を加えてさらに攪拌す

る。ここで、吸着剤の性質に応じて必要な場合には塩酸、硝酸などの鉱酸を加えて所定の時間攪拌する。この鉱酸を加えて攪拌する処理によって吸着剤粒子の表面が活性化される。

ガラスウールを用いる場合には吸着カラムをつくる筒の上部より少量ずつ上述の懸濁液を加え、その都度下部からポンプなどで完全に吸引して液を排出する。これを目的の厚さになるまで繰り返しガラスウール繊維が粉末状吸着剤を抱き込んだ保持層を成形させる。

一方、無灰パルプを用いる場合には、吸着カラムをつくる筒の上部から上述の懸濁液を注ぎ入れ、下部から徐々に液体を排出させながらカラムの筒中でパルプと吸着剤が均一に沈降するよう棒などで攪拌しながら無灰パルプ繊維が粉末状吸着剤を抱き込んだ保持層を成形させる。

## (2) 保持方法による実施例

以下は、前項で述べた吸着方法に対して本保持方法を適用したヒ素含有水処理の実施例である。

### a) 吸着カラム法

この手法は、半導体工場などから排出される三価のヒ素を含有するヒ素廃水をターゲットとした実施例である。図8に示したように廃水タンクからポンプを用いて吸着カラムに廃水を圧入してヒ素を除去する方法であり、連続的かつ大量に廃水を処理することが可能である。なお、ポンプと吸着カラムの間にはパルプを設け、吸着カラムへの送液量を制御する。また、吸着カラムは密閉されており、ヒ素吸着剤と大気との接触を防いで吸着剤の乾燥による吸着カラムの性能低下を防止している。図9には、この手法によるヒ素廃水処理の実施結果を示した。この実施結果は、吸着カラムの直径2 cm、カラム長さ10 cmの円筒形のカラムを用いて、1 ppmのヒ素水溶液を300 ml/hの速度で通水処理した実験結果から得られたものである。

### b) 吸着マット法

この手法は、バングラディッシュなどにおいて生じている深刻な飲料水のヒ素汚染に対する浄水技術として考案した実施例である。電源などを一切必要としない簡易な浄水手法として期待される。図10に示す処理装置は、取水栓のついた外枠とヒ素吸着マットおよび従来から家庭用ろ過槽などにも用いられている木炭および砂・小石等から構成されてい

る。この装置の特徴として、構造が単純であり壊れにくく、外枠と吸着マットのみを現地に供給することでヒ素の浄水が可能になる点があげられる。小石層および砂層では水中の懸濁微粒子を取り除き、また木炭層においては有機物等を除去し、さらにヒ素吸着マットにおいてヒ素を吸着除去することにより安全な飲料水が手軽に得られる。その他、構造上の特徴としてヒ素吸着マットの設置位置により取水栓の位置を高くすることで常に吸着マットが水中にあるようにしていることがあげられる。これによって、吸着マットと大気との接触によって吸着剤が乾燥し、結果として吸着マットの性能劣化が生じることを防いでいる。

なお、吸着マットには、あらかじめ鉱酸によって活性化処理されたヒ素吸着剤が保持されている。吸着マットと大気との接触による吸着剤の性能劣化を防ぐために、吸着マットは外枠部分とは別に十分に水分を吸わした状態で空気を抜いて密封する必要がある。本装置を使用する現地までは、吸着マットをフィルムなどで密閉状態にして送付し、使用開始時にフィルムを剥がして開封し、外枠の中に敷き、その上から図のように砂、小石、木炭を充填して使用する。

#### c) 吸着パック法

この手法は、b) の手法に対して、より簡易性・利便性を高めることを目的とし、携帯型のヒ素浄水手法として考案された実施例である。この手法の実施例を図 1 1 に示した。吸着パック中には通水性をよくするための少量のガラスウールまたは無灰パルプ等の繊維室とヒ素吸着剤が封入されており、処理対象の水に投げ入れ、処理対象水を攪拌することによってヒ素が吸着除去される。

吸着パック中のヒ素吸着剤は、あらかじめ鉱酸によって活性化処理され、湿潤状態でビニール袋等で密封されている。この密封によって、ヒ素吸着剤の吸着能力は長期にわたって保持される。吸着パックの使用時には密封袋を破って吸着パックを取り出すことによって即時に利用できる。図 1 2 にこの手法の実施結果を示す。図 1 2 では、三価のヒ素含有水 1 リットルに 1 個の吸着パック投入して攪拌した際のヒ素濃度の低下の様子が見られる。

実施例 3 : [工業廃水からのヒ酸（五価のヒ素）の除去]  
(実験廃水)

表 2 に示したような成分をもつ実際の工業廃水からヒ素（V）の除去を上記の混合重量比が 1 : 0.2 で 200℃ で焼成した吸着剤を用いて試みた。ヒ素濃度は 0.028 mg / l であり、環境基準の 0.01 mg / l を上回っている。酸化還元電位の測定により、この廃水中のヒ素はヒ酸であることを確認した。

表 2

成分	濃度 (mg/l)
As	0.028
Mo	310
V	2.5
Pb	0.3
Cd	0.1
Cr	0.1
Se	0.3
Mn	3.4
Zn	0.1
Cu	0.1
P	1.0
Fe	0.1
Al	1.3
NH <sub>4</sub> -N	1980
NO <sub>3</sub> -N	850
Na	3720
Mg	6800
Ca	140
S	9450
Cl	6750
pH	7.8

(実験条件)

実験廃水 1 リットルに対し、0.5 規定の濃度の硝酸によって酸処理した吸着剤 1.44 g を懸濁させて攪拌した。吸着剤懸濁後 5 min、15 min、30 min、60 min、120 min 経過時に実験廃水のサンプルを濾取し、通常の ICP 発光分析と比較して分析感度の高い水素化物発生装置付きの ICP 発光分析装置によって実験廃水中のヒ素濃度の変化を調べた。

(実験結果)

図 13 に示したように、横軸の攪拌時間の経過とともにヒ素濃度は低下し、吸着剤懸濁後 30 分で環境基準値の  $0.01 \text{ mg/l}$  をクリアした。よって、この発明の吸着剤は表 2 のように種々の他成分が共存する実際の工業廃水中からヒ素 (V) を除去することにも有効であることが確かめられた。

実施例 4 : [人工ヒ素 (V) 廃水からのヒ素の除去]

(実験廃水)

試薬  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  を純水に溶解させて、人工ヒ素 (V) 廃水 3 リットルを作成した。ヒ素濃度は  $10 \text{ mg/l}$  とし、pH は水酸化ナトリウム水溶液の添加によって pH 7 に調節した。

(実験条件)

0.5 規定の硝酸で 30 分酸処理した実施例 3 の吸着剤 1 g を純水で洗浄した後、実験廃水に懸濁させて 1 時間攪拌した。

(実験結果)

1 時間経過時の実験廃水中のヒ素濃度を ICP 発光分析装置で調べたところ、ヒ素濃度は  $7.2 \text{ mg/l}$  に低下していた。実験廃水から吸着剤を濾取し、重量を計測した結果は 0.5 g であった。これらの結果から、吸着剤単位重量当たりのヒ素 (V) の吸着量を算出すると、 $16.8 \text{ mg/g}$  という値が得られた。この値は、試薬  $\text{As}_2\text{O}_3$  を用いて調査したヒ素 (III) を含む人工亜ヒ酸廃水を用いて実施した実験とほぼ同等な実験結果であり、この発明の吸着剤が三価のヒ素だけでなく、五価のヒ素にも同様に有効な吸着剤であることを示すものである。



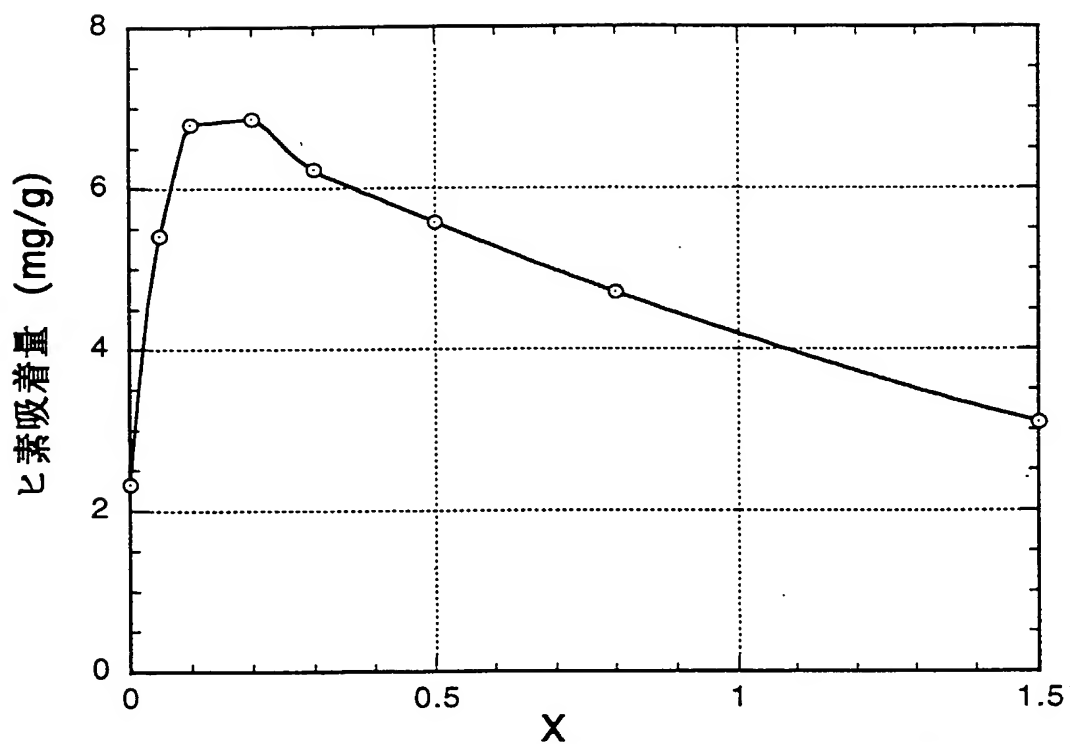
#### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、五価のヒ素をはじめ、従来困難とされてきた三価のヒ素をも廃水等から効率的に除去することが可能な、新しい技術手段を提供することができる。

## 請求の範囲

1. ビスマスの酸素化合物とマンガンの酸素化合物とを含有する焼成物もしくは加熱処理物であって、マンガンの主成分とすることを特徴とするヒ素吸着性のマンガン酸素化合物。
2. ビスマスの化合物が添加されたマンガン化合物が大気中もしくは含酸素雰囲気中において焼成もしくは加熱処理されたものであることを特徴とする請求項1のヒ素吸着性のマンガン酸素化合物。
3. 請求項1または2の焼成物もしくは加熱処理物が酸処理されたものであることを特徴とするヒ素吸着性のマンガン酸素化合物。
4. 炭酸酸化ビスマス粉末と炭酸マンガン粉末との混合物が150℃～400℃の温度において焼成もしくは加熱処理されたものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかのヒ素吸着性のマンガン酸素化合物。
5. ビスマスの化合物とマンガンの化合物との混合モル比が0.01:1から1:1の範囲であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかのヒ素吸着性のマンガン酸素化合物。
6. 請求項1ないし5のいずれかのマンガン酸素化合物もしくはこれを含むものからなることを特徴とするヒ素吸着剤。
7. マンガン酸素化合物が担体物質に担持もしくは担体物質に充填されていることを特徴とするヒ素吸着剤。
8. 請求項6または7のヒ素吸着剤を、ヒ素を含有する水溶液と接触させて、水溶液中のヒ素を吸着除去することを特徴とする水溶液中のヒ素の吸着除去方法。
9. 請求項8の方法によりヒ素を吸着した吸着剤を酸処理して、ヒ素を酸溶液中に脱着させ、ヒ素を脱離した吸着剤を再利用可能とすることを特徴とするヒ素吸着剤の再生方法。

図 1

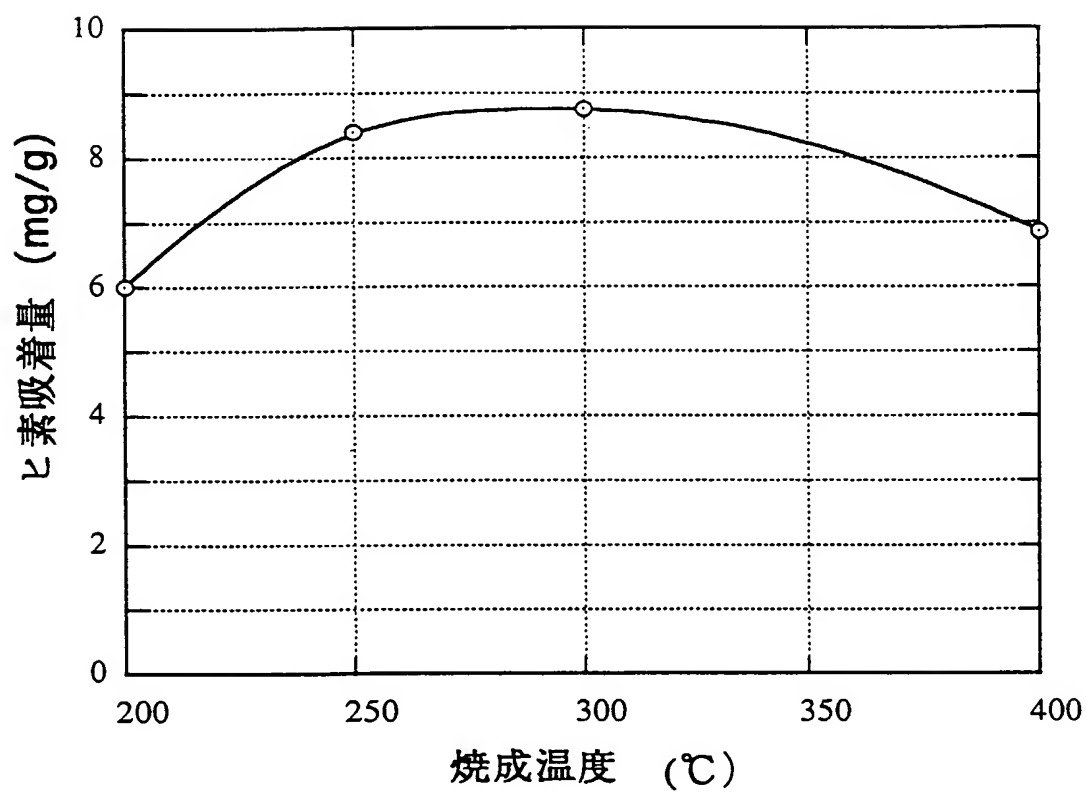


炭酸マンガンの対する炭酸酸化ビスマスの混合重量比  
 $\text{MnCO}_3 : \text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2 = 1 : X$

吸着剤焼成温度400℃、ヒ素水溶液pH4.5

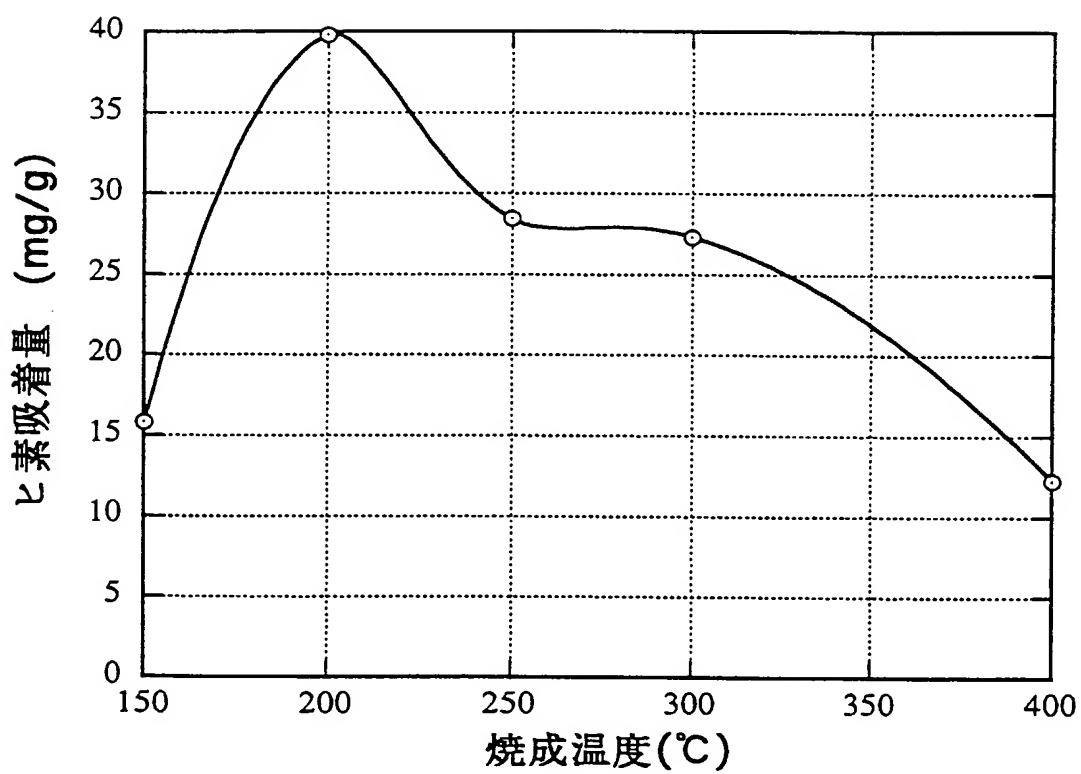
ヒ素水溶液量1 L、ヒ素濃度10mg/L

図 2



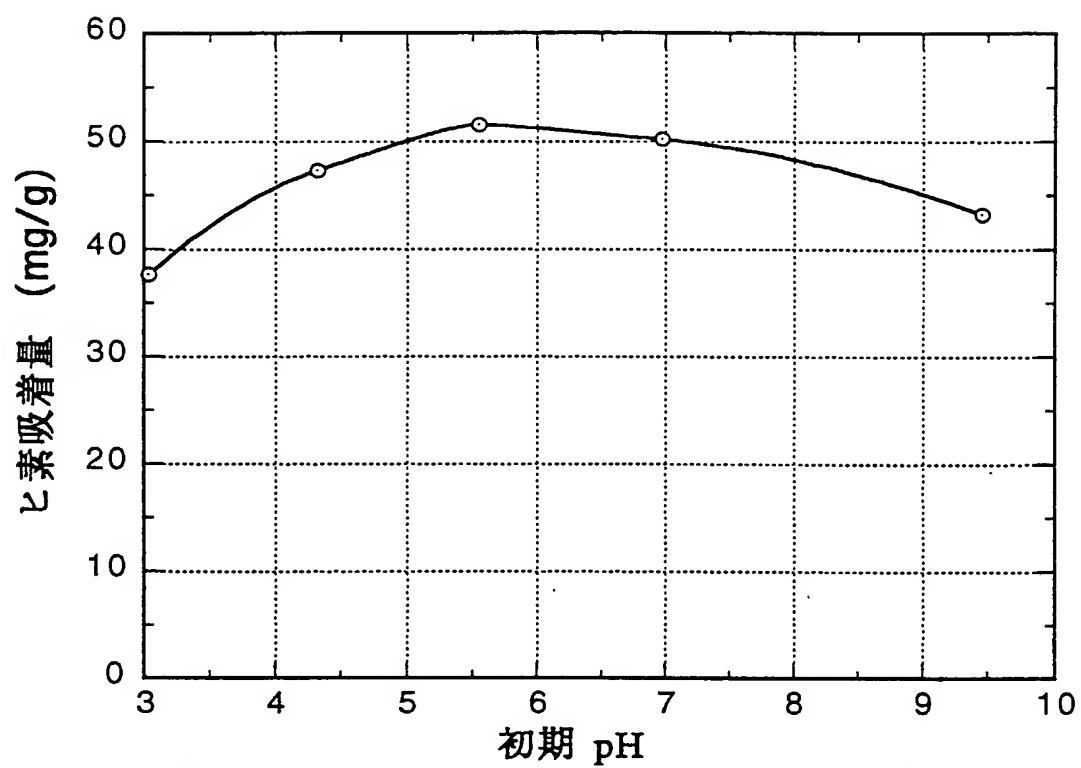
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液pH4.5、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液量1 L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度10mg/L

図 3



ヒ素水溶液pH4.5、ヒ素水溶液量1 L、ヒ素濃度40mg/L

図 4



吸着剤焼成温度200℃、ヒ素水溶液量2 L、ヒ素濃度20mg/L

図 5

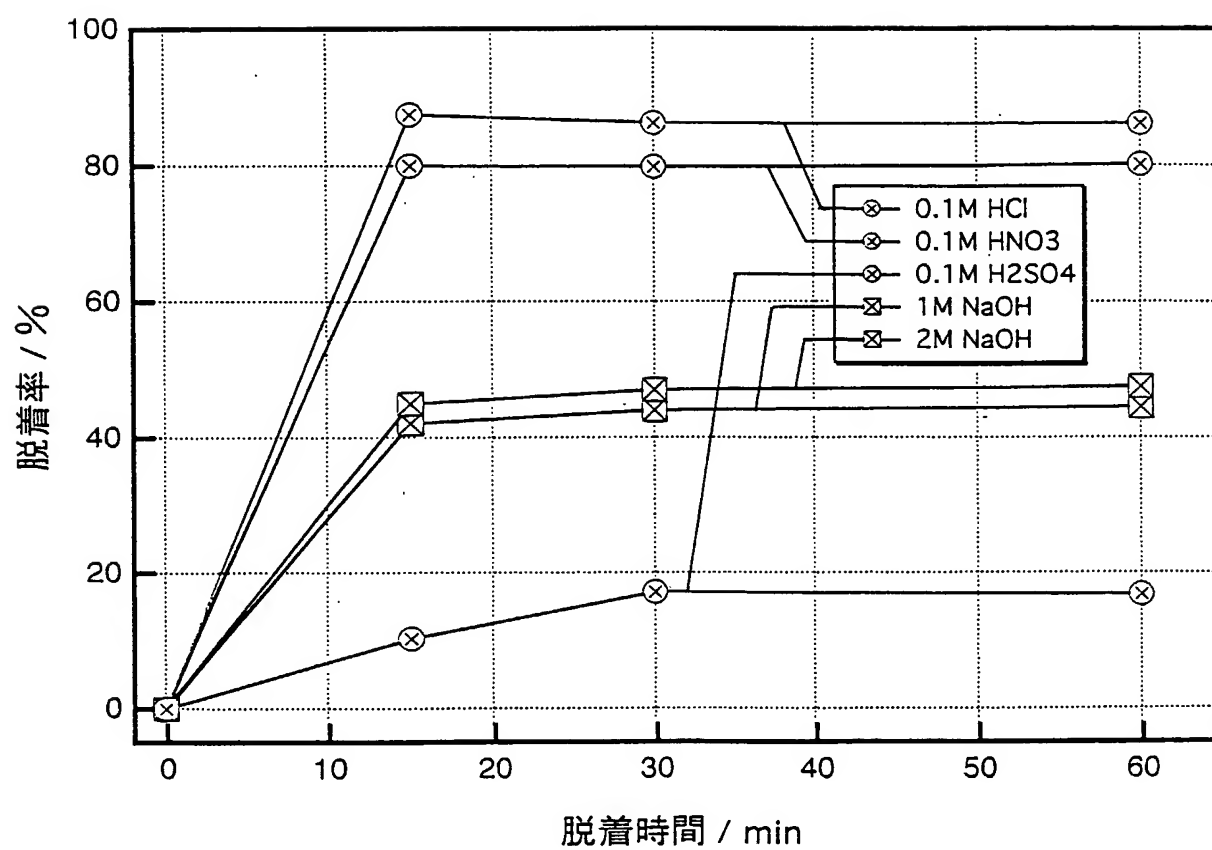
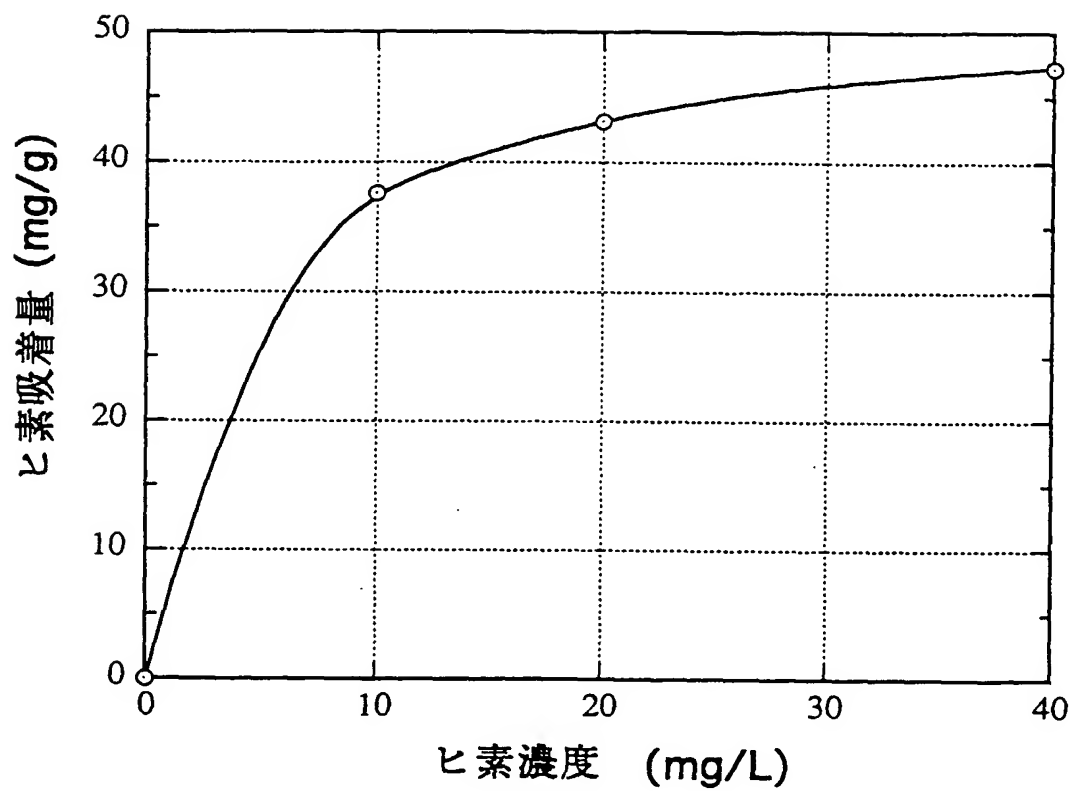


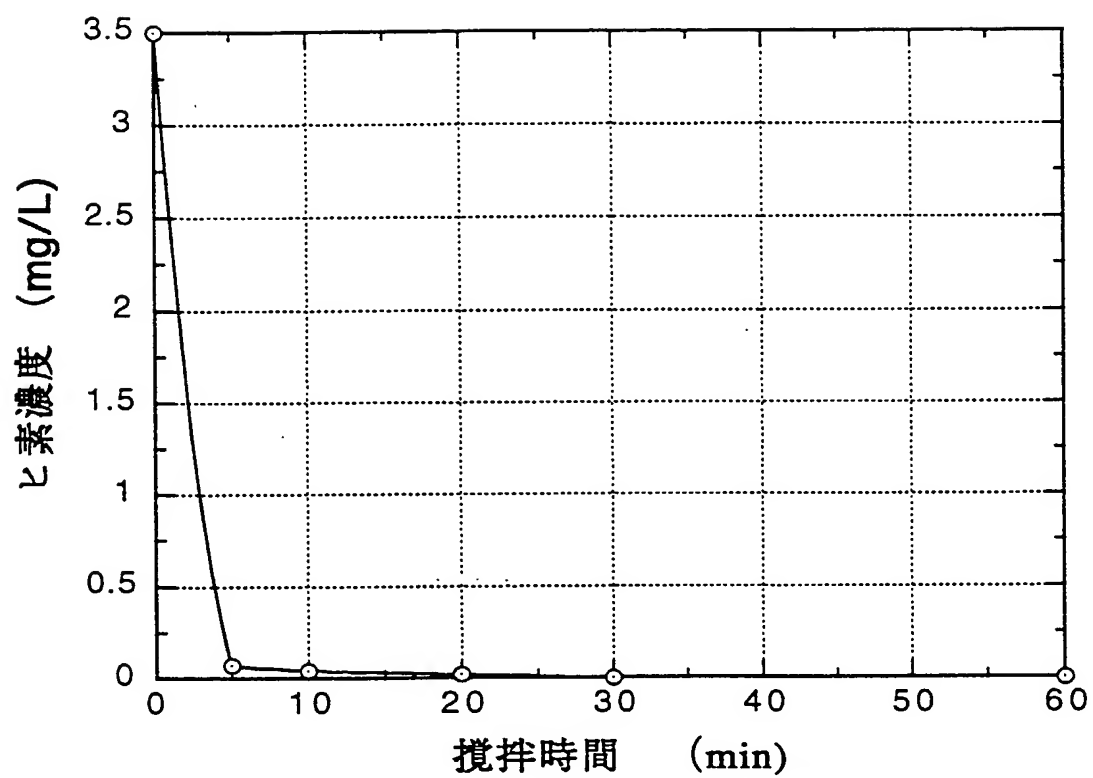
図 6



吸着剤焼成温度200℃、ヒ素水溶液pH4.5、ヒ素水溶液量2 L



図 7



H素廃水量：1 L、吸着剤添加量：1 g

図 8

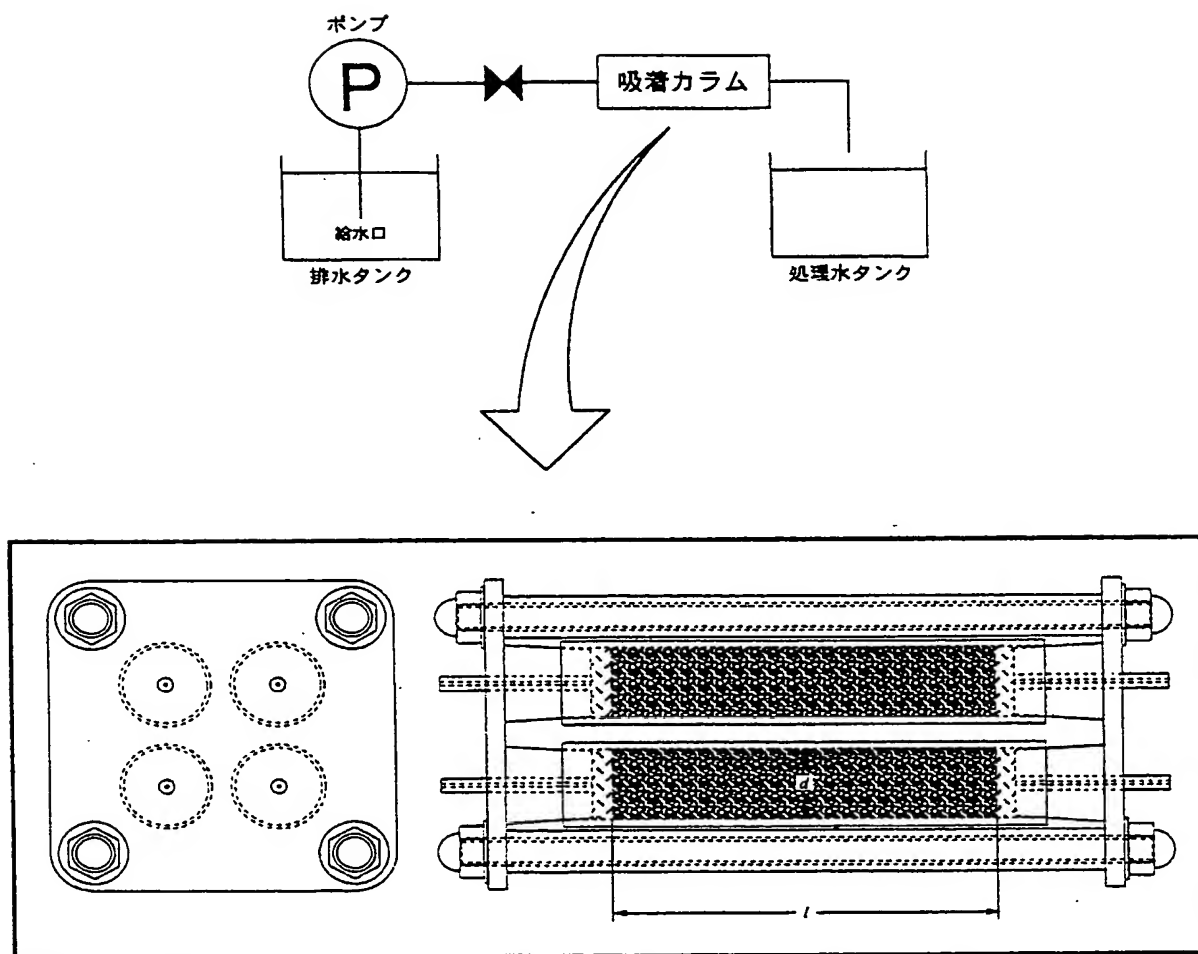


図 9

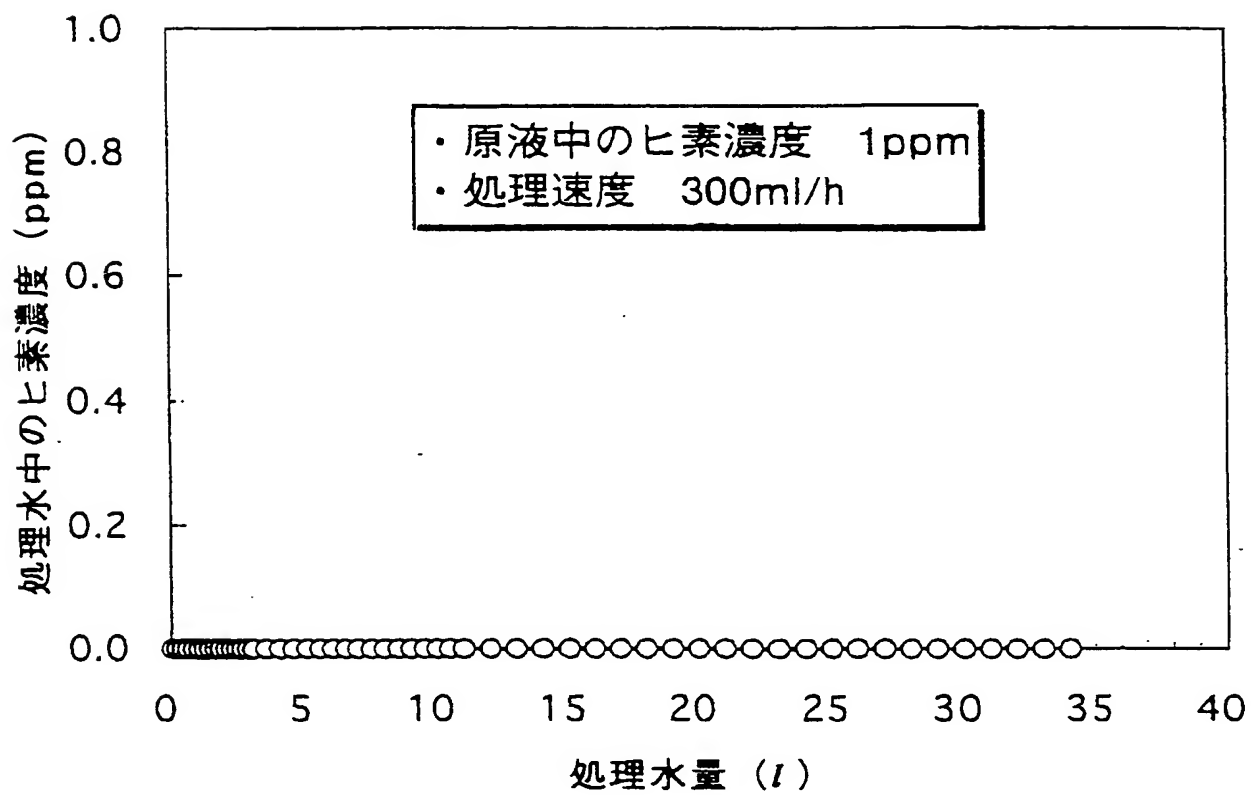


図 10

吸着剤 90g  
処理容量 1600l



吸着剤 55Kg  
処理容量 1000ton

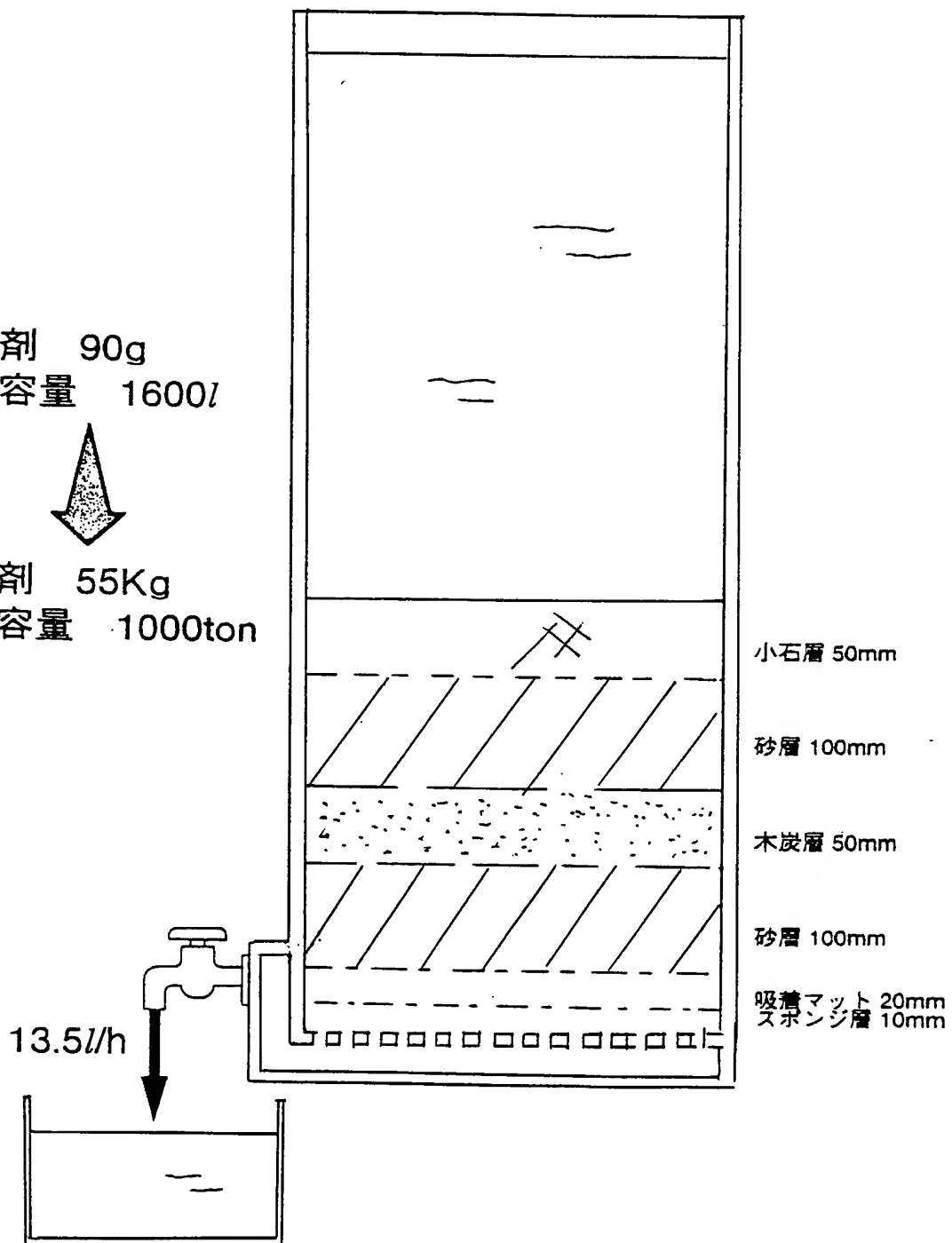


図 11

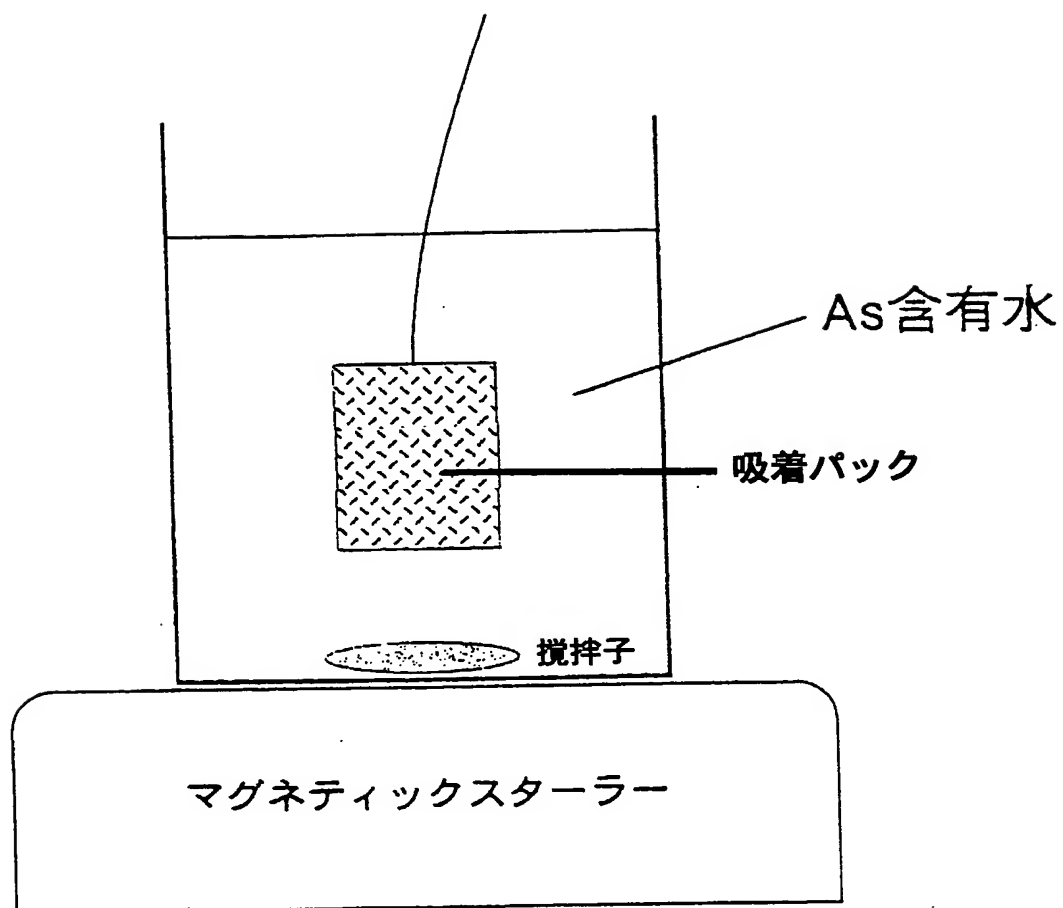


図 12

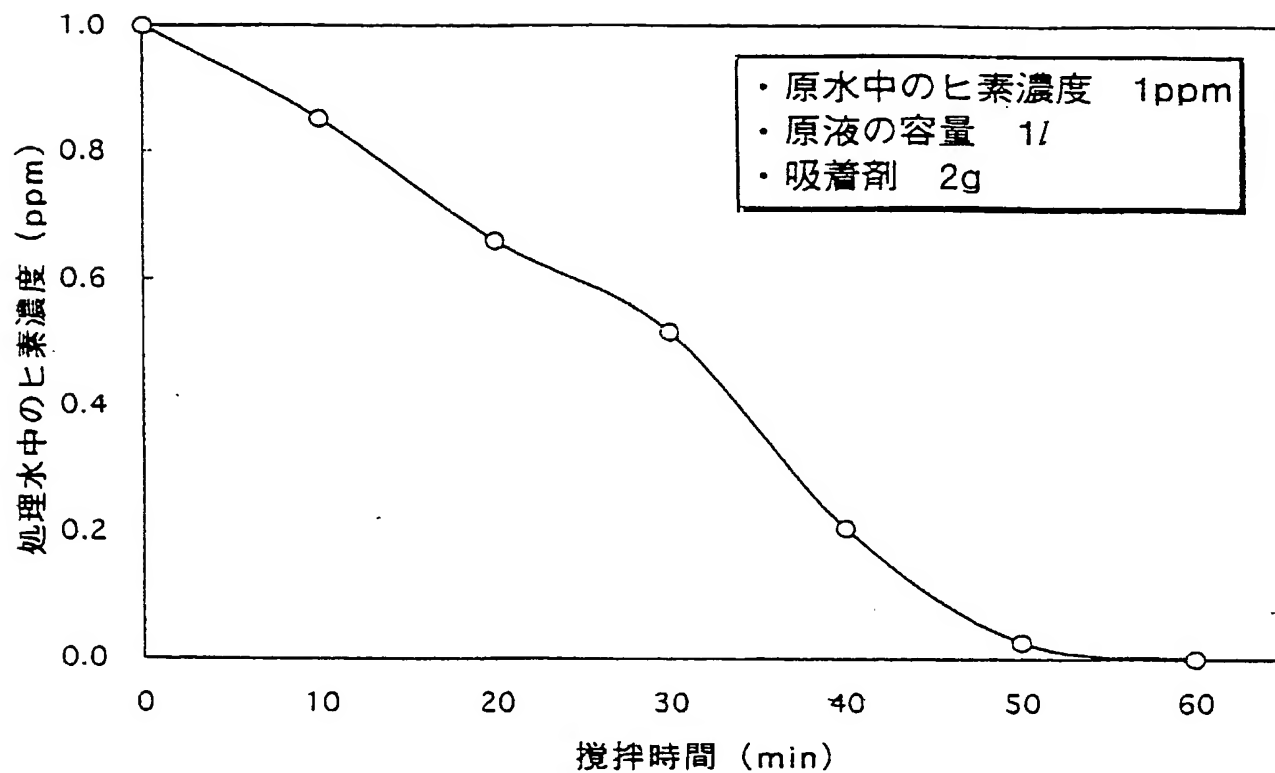
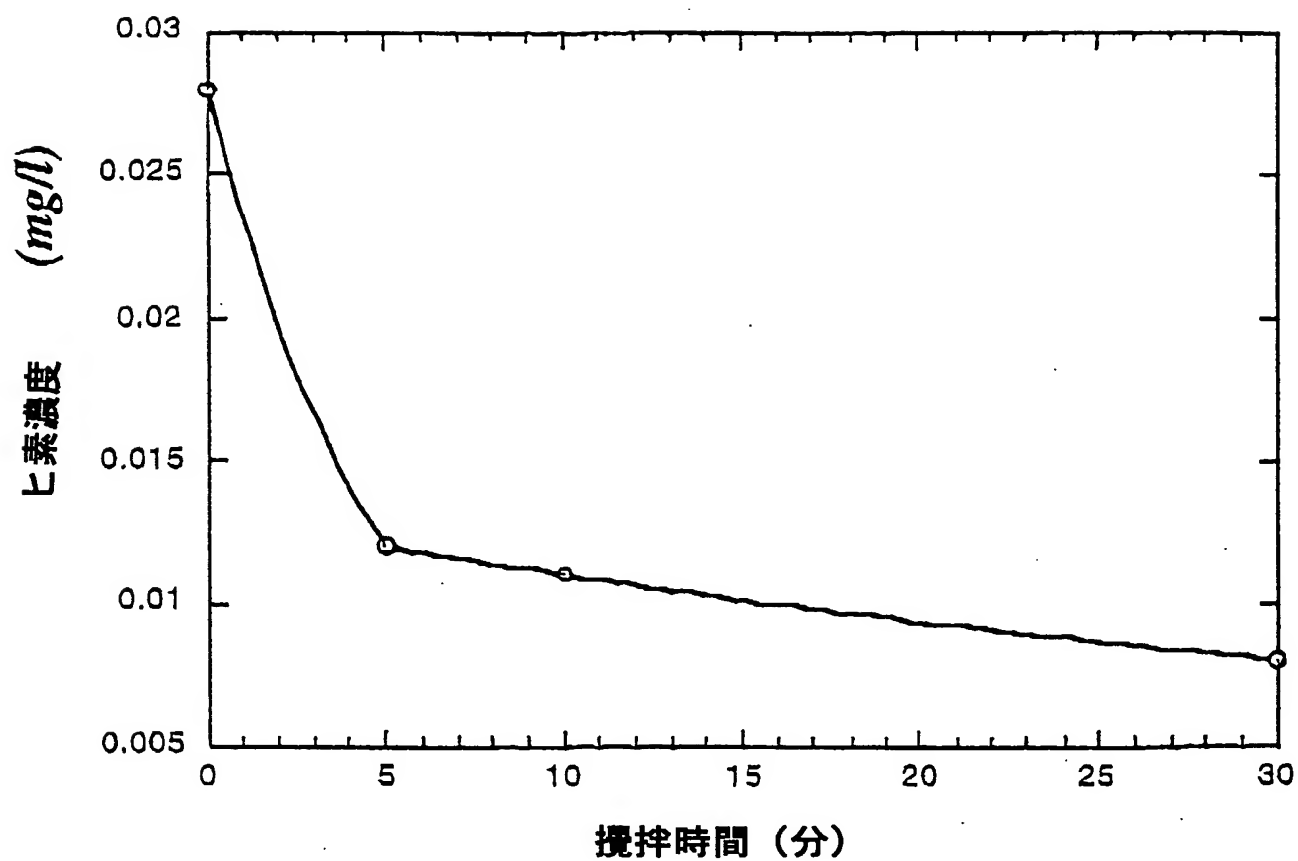


図 13



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G45/00, B01J20/06, C02F1/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G45/00, B01J20/06, C02F1/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5419986 A (Rechargeable Battery Corporation), 30 May, 1995 (30.05.1995), Claims; working examples 1 to 3 & JP 9-503882 A (Rechargeable Battery Corporation), 15 April, 1997 (15.04.1997), Claims; working examples 1 to 3 & WO 9510858 A & EP 723708 A	1-5
X	JP 8-267053 A (Suidou Kikou K.K.), 15 October, 1996 (15.10.1996), Claims; Par. No. [0008]; example (Family: none)	7-9
A	JP 2000-325779 A (Agency of Industrial Science and Technology), 28 November, 2000 (28.11.2000), Claims; working examples (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
25 December, 2001 (25.12.01)

Date of mailing of the international search report  
15 January, 2002 (15.01.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C01G45/00, B01J20/06, C02F1/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C01G45/00, B01J20/06, C02F1/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5419986 A (Rechargeable Battery Corporation) 30. May. 1995 (30. 05. 95) 特許請求の範囲, 実施例1-3 & JP 9-503882 A 特許請求の範囲, 実施例1-3 &WO 95/10858 A&EP 723708 A	1-5
X	JP 8-267053 A (水道機工株式会社) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96) 特許請求の範囲, 【0008】, 実施例 (ファミリーなし)	7-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 12. 01

国際調査報告の発送日

15.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-325779 A(工業技術院長)28.11月.2000(28.11.00)特許請求 の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 9